

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1997-295260

DERWENT-WEEK: 199727

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low-phosphorus, low-ash diesel
engine oil composition -
comprises zinc di:alkyl
di:thio-phosphate, calcium
carbonate and/or calcium borate
per-basic calcium
salicylate, and boric acid-modified
succinimide ash-free
dispersant

PRIORITY-DATA: 1995JP-0299216 (October 23, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
LANGUAGE			
JP 09111275 A		April 28, 1997	N/A
010	C10M 163/00		

INT-CL (IPC): C10M163/00, C10N010:04 , C10N020:04 ,
C10N030:00 ,
C10N030:04 , C10N030:08 , C10N040:25 , C10M137:10 ,
C10M139:00 ,
C10M159:22 , C10M159:24 , C10M163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09111275A

BASIC-ABSTRACT:

A diesel engine oil composition contains: (1) 0.04-0.08 wt.%, based on the phosphorus content, zinc dialkyl dithiophosphate(s), (2) 0.07-0.22 wt.%, based on the calcium content, of one or more of calcium carbonate perbasic calcium salicylates of a total base number of 150-200 mg KOH/g and calcium borate perbasic calcium salicylates of total base number of 150-250 mg KOH/g, and (3)

0.04-0.08 wt.%, based on the boron content, of a boric acid-modified succinimide-type ash-free dispersant(s) of number average molecular wt. of 2000-5000, and has a sulphate ash content of 0.4-0.8 wt.%, in a base oil comprising one or more of mineral and synthetic oils.

Also claimed is a diesel engine oil composition containing 0.04-0.04 wt.%, based on the phosphorus content, of (1), 0.05-0.2 wt.%, based on the calcium content, of (2), 0.01-0.02, based on the calcium content, of (3) one or more basic calcium phenates of total base number of 50-100 mg KOH/g and basic calcium sulphonates of total base number of 10-50 mg KOH/g and 0.04-0.08 wt.% based on the boron content, of (4) the dispersant(s), and having a sulphate ash content of 0.4-0.8 wt.%..

ADVANTAGE - The composition has high cleanliness, thermal stability and oxidation stability and wear-preventing properties.

----- KWIC -----

Title - TIX (1):

Low-phosphorus, low-ash diesel engine oil composition - comprises zinc di:alkyl di:thio-phosphate, calcium carbonate and/or calcium borate per-basic calcium salicylate, and boric acid-modified succinimide ash-free dispersant

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-111275

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 163/00			C 1 0 M 163/00	
// (C 1 0 M 163/00				
137:10				
159:22				
159:24				

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-299216	(71)出願人	000004444 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
(22)出願日	平成7年(1995)10月23日	(72)発明者	加賀谷 峰夫 横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会 社中央技術研究所内
		(72)発明者	小椋 均 横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会 社中央技術研究所内
		(72)発明者	内田 英樹 横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会 社中央技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 岡澤 英世 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ディーゼルエンジン油組成物

(57)【要約】

【目的】 低リン低灰型ディーゼルエンジン油の提供。

【構成】 鉱油および/または合成油に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛と、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートおよび/またはホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートと、ホウ酸変性コハク酸イミド系無灰分散剤を配合し、かつ、硫酸灰分含有量を0.4～0.8質量%としたディーゼルエンジン油組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉱油および/または合成油を基油とし、

(1) ジアルキルジチオリン酸亜鉛を、リン濃度換算で0.04~0.08質量%、(2) 全塩基価が150~200mg KOH/gである炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートおよび/または全塩基価が150~250mg KOH/gであるホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートを、カルシウム濃度換算で0.07~0.22質量%、ならびに(3) 数平均分子量が2000~5000であるホウ酸変性コハク酸イミド系無灰分散剤を、ホウ素濃度換算で0.04~0.08質量%それぞれ含有し、かつ硫酸灰分量が0.4~0.8質量%であるディーゼルエンジン油組成物。

【請求項2】 鉱油および/または合成油を基油とし、

(1) ジアルキルジチオリン酸亜鉛を、リン濃度換算で0.04~0.08質量%、(2) 全塩基価が150~200mg KOH/gである炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートおよび/または全塩基価が150~250mg KOH/gであるホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートを、カルシウム濃度換算で0.05~0.2質量%、ならびに(3) 全塩基価が50~100mg KOH/gである塩基性カルシウムフェネートおよび/または全塩基価が10~50mg KOH/gである塩基性カルシウムスルホネートを、カルシウム濃度換算で0.01~0.02質量%、ならびに

(4) 数平均分子量が2000~5000であるホウ酸変性コハク酸イミド系無灰分散剤を、ホウ素濃度換算で0.04~0.08質量%それぞれ含有し、かつ硫酸灰分量が0.4~0.8質量%であるディーゼルエンジン油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はディーゼルエンジン油組成物に関する。詳しくは、リン成分および硫酸灰分量が少ない、いわゆる、低リン低灰型のディーゼルエンジン油組成物に関する。

【0002】 環境保全が叫ばれて来て以来、世界各国において自動車排ガスに対する規制はますます強まる傾向にあり、ディーゼルエンジン油の排ガスについては、NO_xとPM(粒子状物質)の低減が一層求められている。排ガス中のNO_xやPMを減少させる技術としては、エンジンモディフィケーション(燃料噴射時期遅延、燃料噴射高圧化、燃焼室形状の改良など)、EGR(排出ガス再循環)などの外、排ガスの後処理技術も検討されている。そして、SOF(有機溶剤可溶分)酸化触媒やディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)は、後処理技術の代表例である。ディーゼルエンジンに使用される潤滑油(エンジン油)が、上記後処理技術に及ぼす影響に関して言えば、SOF酸化触媒の耐久性(寿命)は、エンジン油が高リン高灰型(通常、リン成

2

分をリン濃度換算で0.1~0.13質量%、硫酸灰分を1.4~2質量%含有するエンジン油を指す)であっても、格別な問題がなさそうであることが、ディーゼルエンジンメーカーから報告されている。従って、当然のことながら、低リン低灰型エンジン油は、SOF酸化触媒の耐久性(寿命)に悪影響を及ぼすことがなく、むしろ、高リン高灰型エンジン油を使用した場合よりも、触媒寿命を引き延ばすことができる。これに対してDPFは、エンジン油の硫酸灰分量に比例して、DPFへの灰分蓄積が増大し、それに伴って圧損失も増大する関係で、DPFを装着したディーゼルエンジンのエンジン油は、低リン低灰型でなければならない。エンジン油の低リン低灰化は、潤滑油の摩耗防止性及び酸化防止性に寄与するジアルキルジチオリン酸亜鉛(ZDTP)と、潤滑油の清浄性および酸中和性に寄与する金属系清浄剤の配合量を減少させることで可能である。しかし、単純にそうしたのでは、エンジン油の性能は必然的に低下する。従って、低リン低灰型でありながら、摩耗防止性、清浄性、酸化安定性、塩基価維持性などに優れたディーゼルエンジン油の開発が、当業界では要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、DPFを装着したディーゼルエンジンにも適用可能であり、しかも摩耗防止性、清浄性、酸化安定性及び塩基価維持性などにも優れた効果を発揮する低リン低灰型エンジン油を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題の解決を目指して鋭意研究を重ねた結果、下記のような潤滑油添加剤の特定量を、基油に配合することによって、所期のディーゼルエンジン油が得られることを見出した。すなわち、本発明が提供するディーゼルエンジン油の一つ(以下、これをエンジン油Aという)は、鉱油および/または合成油を基油とし、(1) ジアルキルジチオリン酸亜鉛を、リン濃度換算で0.04~0.08質量%、(2) 全塩基価が150~200mg KOH/gである炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートおよび/または全塩基価が150~250mg KOH/gであるホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートを、カルシウム濃度換算で0.07~0.22質量%、ならびに(3) 数平均分子量が2000~5000であるホウ酸変性コハク酸イミド系無灰分散剤を、ホウ素濃度換算で0.04~0.08質量%それぞれ含有し、かつ硫酸灰分量が0.4~0.8質量%であることで特徴付けられる。また、本発明に係るディーゼルエンジン油の他の一つ(以下、これをエンジン油Bという)は、鉱油および/または合成油を基油とし、(1) ジアルキルジチオリン酸亜鉛を、リン濃度換算で0.04~0.08質量%、(2) 全塩基価が150~200mg KOH/gである炭酸カルシウム過塩基性カルシウ

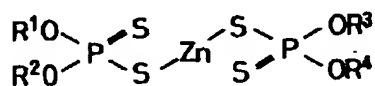
ムサリシレートおよび/または全塩基価が150~250mg KOH/gであるホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートを、カルシウム濃度換算で0.05~0.2質量%、ならびに(3)全塩基価が50~100mg KOH/gである塩基性カルシウムフェネートおよび/または全塩基価が10~50mg KOH/gである塩基性カルシウムスルホネートを、カルシウム濃度換算で0.01~0.02質量%、ならびに(4)数平均分子量が2000~5000であるホウ酸変性コハク酸イミド系無灰分散剤を、ホウ素濃度換算で0.04~0.08質量%それぞれ含有し、かつ硫酸灰分量が0.4~0.8質量%であることで特徴付けられる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のエンジン油AおよびBそれぞれの基油としては、鉱油および合成油のいずれもが使用可能であって、鉱油同士または合成油同士を、さらには鉱油と合成油とを任意の割合で混合して基油に使用することもできる。鉱油系基油には、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られる潤滑油留分に、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製などの任意の処理を一つ以上施して精製したものが通常使用される。合成油系基油は、芳香族系であっても、非芳香族系であっても差し支えない。芳香族系合成基油としては、アルキルナフタレンおよびアルキルベンゼンなどがある。非芳香族系基油としては、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマーなどで例示されるポリ- α -オレフィンおよびこれらの水素化物；ジトリドデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ3-エチルヘキシルセバケートなどのジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンベラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールベラルゴネートなどのポリオールエステルなどを挙げることでできる。基油の粘度は、モノグレード油またはマルチグレード油の粘度設定に応じて任意に選ぶことができるが、通常は100℃での動粘度が2~50mm²/sであることが好ましい。

【0006】本発明のエンジン油AおよびBにおいて、それぞれの必須の成分の一つは、下記的一般式で表されるジアルキルジチオリン酸亜鉛である。

【化1】



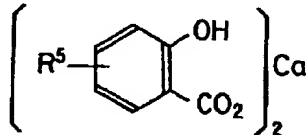
上式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ炭素数2~18、好ましくは3~8のアルキル基、好ましくは第

1級または第2級アルキル基を示し、これらアルキル基は直鎖状でも、分枝状でもよい。上記アルキル基の具体例としては、直鎖状または分枝状の、第1級または第2級のエチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。本発明のエンジン油AおよびBそれぞれにおいて、ジアルキルジチオリン酸亜鉛の含有量は、リン濃度換算で、下限が0.04質量%、好ましくは0.05質量%であり、上限は0.08質量%、好ましくは0.07質量%である。エンジン油AおよびBにおける当該成分の含有量が、上記の下限值0.04質量%を下回った場合は、得られるエンジン油の動弁系摩耗防止性が低下するために、また上限値0.08質量%を越えた場合には、エンジン油の硫酸灰分量が増加するため、それぞれ好ましくない。

【0007】本発明の必須成分の他の一つは、カルシウム成分である。エンジン油Aにおけるカルシウム成分は、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートおよび/またはホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレート（以下、これをカルシウム成分(a)という）であり、エンジン油Bのカルシウム成分は、上記のカルシウム成分(a)と、塩基性カルシウムフェネートおよび/または塩基性カルシウムスルホネート（以下、これをカルシウム成分(b)という）の両者である。そして、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートとしては、全塩基価の下限が150mg KOH/g、好ましくは160mg KOH/gであり、上限が200mg KOH/g、好ましくは180mg KOH/gであるものを使用し、ホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートとしては、全塩基価の下限が150mg KOH/g、好ましくは180mg KOH/gであり、上限が250mg KOH/g、好ましくは200mg KOH/gであるものを使用する。また、塩基性カルシウムフェネートとしては、全塩基価の下限が50mg KOH/g、好ましくは60mg KOH/gであり、上限が100mg KOH/g、好ましくは80mg KOH/gであるものを使用し、塩基性カルシウムスルホネートとしては、全塩基価の下限が10mg KOH/g、好ましくは15mg KOH/gであり、上限が50mg KOH/g、好ましくは30mg KOH/gであるものを使用する。ちなみに、塩基性カルシウムフェネートの全塩基価が100mg KOH/gを超えると、リングランドの清浄性が悪化し、塩基性カルシウムスルホネートの全塩基価が50mg KOH/gを超えると、ピストン周りの清浄化性能が低下する。本発明で使用するカルシウム成分に関していう全塩基価とは、JIS K 2501（1992）の「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法（過塩素酸法）」に準拠して測定される値を意味する。

【0008】本発明で使用するカルシウム成分(a)は、上に規定した全塩基価を満足する限り、その製造法を問わない。従って、これらは任意の方法によって製造することができる。例えば、炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートは、中性カルシウムサリシレートを炭酸カルシウムで過塩基化することによって得ることができ、ホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートは、中性カルシウムサリシレートをホウ酸カルシウムで過塩基化することによって得ることができる。ここで、中性カルシウムサリシレートとは、炭化水素基置換サリチル酸を当量のカルシウム水酸化物またはカルシウム酸化物で中和した塩を指し、当該中性塩は一般に下記

【化2】



上式中、R⁵は炭素数12~30、好ましくは14~18のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基を示し、特にアルキル基であることが好ましい。アルキル基の具体例としては、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基(いずれも全ての構造異性体を含む)などが挙げられる。中性カルシウムサリシレートとしては、炭素数14~18のα-オレフィンの混合物で、フェノールをアルキル化した後、コルベ反応でカルボキシル基を導入し、カルシウムで中和したものが、好ましく用いられる。

【0009】本発明で使用するカルシウム成分(b)のなかにあつて、塩基性カルシウムフェネートの具体例としては、炭素数4~30、好ましくは6~18の直鎖または分枝鎖アルキル基を有するアルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応物などを、カルシウムの水酸化物または酸化物で処理したものを例示することができる。また、本発明において、カルシウム成分(b)として使用可能な塩基性カルシウムスルフォネートは、分子量300~1500、好ましくは400~700のアルキル芳香族化合物を、例えば、発煙硫酸または無水硫酸でスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸などを、カルシウムの水酸化物または酸化物で処理したものを例示することができる。アルキル芳香族スルホン酸には、いわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸などが包含される。そして、石油スルホン酸と

しては、一般に鉱油の潤滑油留分に含まれるアルキル芳香族化合物をスルホン化したもの、ホワイトオイル製造時に副生するマホガニー酸などがあり、合成スルホン酸としては、アルキルベンゼン製造プラントから副生されるところの、直鎖状または分枝状アルキル基を有するアルキルベンゼンのスルホン化物、ポリオレフィンでベンゼンをアルキル化して得られる直鎖状または分枝状アルキル基を有するアルキルベンゼンのスルホン化物、さらにはジノニルナフタレンで例示されるアルキルナフタレンのスルホン化物などがある。

【0010】エンジン油におけるカルシウム成分の含有量についていえば、本発明のエンジン油Aは、カルシウム成分(a)をカルシウム濃度換算で、0.07質量%以上、好ましくは0.10質量%以上含有し、その上限値は0.22質量%、好ましくは0.17質量%である。エンジン油Aにおいて、カルシウム成分(a)の含有量が、カルシウム濃度換算で0.07質量%未満である場合は、エンジン油としての酸中和性が不十分であるため、エンジン油の劣化が起こり易く、エンジン清浄性が不足する。また、カルシウム成分(a)の含有量がカルシウム濃度換算で0.22質量%を超えた場合は、エンジン油中の硫酸灰分量が増加するので望ましくない。本発明のエンジン油Bは、カルシウム濃度換算で、カルシウム成分(a)を0.05質量%以上、好ましくは0.1質量%以上含有し、その上限値は0.2質量%、好ましくは0.15質量%である。エンジン油Bはまた、カルシウム成分(b)を0.01~0.02質量%の範囲で含有する。エンジン油Bにおいて、カルシウム成分(a)の含有量が、カルシウム濃度換算で0.05質量%未満である場合は、エンジン油としての酸中和性が不十分であるため、エンジン油の劣化が起こり易く、エンジン清浄性が不足する。一方、カルシウム成分(a)の含有量が、カルシウム濃度換算で0.2質量%を超えた場合は、エンジン油中の硫酸灰分量が増加するので望ましくない。また、エンジン油Bにおいて、カルシウム成分(b)の含有量が、カルシウム濃度換算で0.01質量%に満たない場合は、エンジン油Bに十分なピストン清浄性を具備させることができない。そして、カルシウム成分(b)の含有量を、カルシウム濃度換算で0.02質量%以上とすることは、エンジン油B中の硫酸灰分の増加を招くので推奨できない。

【0011】本発明のエンジン油A及びBにおいて、必須成分のもう一つは、ホウ酸変性コハク酸イミド系無灰分散剤(以下、これを分散剤成分という)である。この分散剤成分には、数平均分子量が2000~5000の範囲にあるものが使用可能であるが、数平均分子量の下限は好ましくは2300であり、上限は好ましくは3500である。分散剤成分の数平均分子量が2000未満である場合及び5000を超える場合は、カムシャフトとバルブリフターとのあたり面に、損傷が発生する恐れ

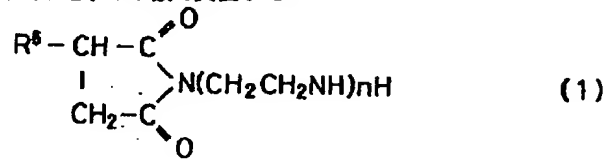
7

8

がある。本発明で使用する分散剤成分としては、下記一般式(1)で表されるモノイミドおよび/または一般式(2)で表されるビスイミドを、ホウ酸で変性した*

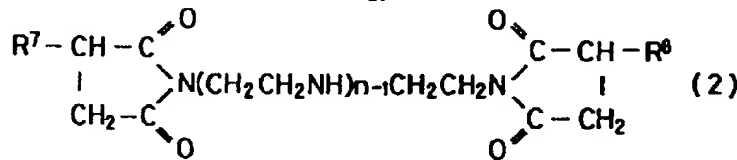
*ものを挙げることができる。

【化3】



【化4】

10



一般式(1)および(2)において、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ個別に数平均分子量900~2000のポリブテニル基を示し、nは2~5、好ましくは4~5の数を示す。上記のモノイミドおよびビスイミドは、例えば、数平均分子量900~2000のポリブテンまたは塩素化ポリブテンを、無水マレイン酸と100~200℃で反応させ、得られたポリブテニルコハク酸をポリアミンと反応させることにより得ることができる。この場合のポリアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどが使用できる。本発明のエンジン油AおよびBは、それぞれ分散剤成分を、ホウ素濃度換算で、0.04質量%以上、好ましくは0.05質量%以上含有するが、その上限は、同じくホウ素濃度換算で0.08質量%、好ましくは0.06質量%である。ホウ素濃度で換算される分散剤成分の含有量が、0.04質量%未満である場合は、エンジン油の塩基価が十分でないばかりでなく、清浄性、摩耗防止性も不足し、0.08質量%を超えた場合は、エンジン油の低温粘度が高くなるため、それぞれ望ましくない。

【0012】本発明のエンジン油AおよびBにおける硫酸灰分量は、いずれもその下限が0.4質量%、好ましくは0.6質量%であり、上限が0.8質量%、好ましくは0.75質量%である。硫酸灰分量が0.4質量%に満たない場合は、エンジン油AおよびBとも、摩耗防止性、清浄性、塩基価維持性が低下し、0.8質量%を超えた場合は、本発明が企図する低灰化を実現できない。なお、本発明でいう硫酸灰分とは、JIS K 2272(1985)「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した硫酸灰分、すなわち、試料を燃やして生じた炭化残留物に硫酸を加え、加熱して恒量にした灰分を意味する。

【0013】本発明の目的が損なわれない限り、本発明のエンジン油組成物には、上記した粘度指数向上剤、流※50

※動点降下剤以外に、潤滑油組成物に従来から広く用いられている各種の添加剤を配合することができる。配合可能な添加剤の好ましい具体例を摘記すると、次の通りである。

フェノール系無灰酸化防止剤：4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-α-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチル-4(N,N'-ジメチルアミノフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、2,2'-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなど、

アミン系無灰酸化防止剤：フェニル- α -ナフチルアミン、アルキルフェニル- α -ナフチルアミン、ジアルキルジフェニルアミンなど、

防錆剤：アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステルなど、

抗乳化剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテルなどのポリアルキレングリコール系非イオン界面活性剤、

消泡剤：シリコーン、フルオロシリコーン、フルオロアルキルエーテルなど、

金属不活性化剤：イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体、1, 3, 4-チアジアゾールポリスルフィド、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)-ベンゾイミダゾール、 β -(α -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリルなど、

摩擦調整剤：モリブデンジチオホスフェート、モリブデンジチオカルバメート、長鎖脂肪族アミン、長鎖脂肪

酸、長鎖脂肪酸エステル、長鎖脂肪族アルコールなど、
【0014】本発明のエンジン油組成物（上記のエンジン油A及びBを総称する。以下同じ）は、モノグレード油として、あるいはマルチグレード油として利用することができる。マルチグレード油、例えば10W-30油を調製する場合には、基油として100℃の動粘度が3.8~6.5mm²/sである鉱油および/または合成油を選択し、これに上記した本発明の各必須成分をそれぞれ添加し、さらに粘度指数向上剤および流動点降下剤を配合して組成物の100℃の動粘度を9.3~12.5mm²/sに調整することにより、目的のマルチグレード油を得ることができる。この場合の粘度指数向上剤としては、ポリメタクリレート、オレフィンコポリマーもしくはその水素化物、オレフィンコポリマーにメタクリレートがグラフト化したグラフトコポリマーもしくはその水素化物、ポリメタクリレートとオレフィンコポリマーまたはその水素化物との混合物などが使用できる。上記のオレフィンコポリマーには、例えば、エチレンと炭素数3~18の α -オレフィンのコポリマーがある。上記のポリメタクリレートは、通常、その重量平均

分子量が50,000~1,000,000の範囲にあり、オレフィンコポリマーもしくはその水素化物は、同じくその重量平均分子量が10,000~500,000の範囲にある。また、上記のグラフトコポリマーは、同じく重量平均分子量が50,000~1,000,000の範囲にある。なお、ポリメタクリレートは流動点降下剤としての効果も発揮する。粘度指数向上剤および流動点降下剤の配合量は、所望する粘度グレードに応じて選択されるが、一般的には、エンジン油組成物全量基準で、0.1~20質量%の範囲にある。本発明のエンジン油組成物は、硫酸灰分量の下限が0.4質量%、好ましくは0.6質量%であり、上限が0.8質量%、好ましくは0.75質量%であることが重要である。組成物の硫酸灰分が0.4質量%に満たない場合は、摩耗防止性の低下ないしは清浄性の低下、塩基価維持性の低下など実用性能で問題が生ずるため好ましくない。また、組成物の硫酸灰分が0.8質量%を超える場合は、低灰化の意味が薄れ、DPFへの亜鉛及びカルシウムの蓄積が加速し、排出ガスに悪影響がでるため好ましくない。従って、上記の添加剤の1種または2種以上を必要に応じて添加する場合にも、添加後のエンジン油組成物の硫酸灰分量は、上記の範囲内に維持されることが肝要である。上記の添加剤を本発明のエンジン油組成物に添加するに際しては、添加後のエンジン油組成物の硫酸灰分量を勘案し、組成物全量基準で、無灰系酸化防止剤については0.2~2質量%、防錆剤については0.2~1質量%、抗乳化剤については0.05~1質量%、消泡剤については0.0005~1質量%、金属不活性化剤については0.005~1質量%、摩擦調整剤については0.1~2質量%の範囲で、各添加剤の添加量が選ばれる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。表1および表2に示す組成を有する各エンジン油組成物を調製し、これらの性能評価試験を下記の方法で行った。試験結果を表1および表2に示す。

【表1】

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
粘度グレード	10V-30	10V-30	10V-30	10V-30	SAE30	15V-40
基油組成	鉱油-1	鉱油-1	鉱油-1	鉱油-2	鉱油-3	合成油-1
ジ2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛, 質量% (P換算)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.06
Caサリシレート-1 (TBN170mgKOH/g), 質量% (Ca換算)	0.15	0.15	—	—	—	—
Caサリシレート-2 (TBN190mgKOH/g), 質量% (Ca換算)	—	—	0.15	0.15	0.20	0.15
Caフエネート (TBN70mgKOH/g), 質量% (Ca換算)	—	0.01	0.01	0.02	—	0.01
Caスルファネート (TBN20mgKOH/g), 質量% (Ca換算)	—	0.01	0.01	0.01	—	0.01
無灰分散剤-1, Mn=3000, 質量% (B換算)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.06
無灰分散剤-2, Mn=2400, 質量% (B換算)	—	—	—	—	—	—
無灰分散剤-3, Mn=1800, 質量% (B換算)	—	—	—	—	—	—
粘度指数向上剤, 質量%	1.5	1.5	1.5	3.0	0.2	0.0
エンジン油の硫酸灰分量, 質量%	0.62	0.67	0.67	0.77	0.67	0.67
エンジン油の硫酸灰分量, 質量%	7.8	8.5	9.2	7.9	8.4	8.4
リングランド堆積物 (平均) 評点	10=最良	8.4	8.9	9.0	8.6	8.3
ピストンスカート評点	10=最良	9.8	10	10	9.9	10
ピストンアンダーサイド評点	10=最良	7.8	8.2	8.3	8.0	8.3
オイルスラッジ評点 (平均)	10=最良	9.7	9.8	9.8	9.8	9.8
カムシャフト摩耗 8個所中の異常発生数	0	0	0	0	0	0
全酸価増加, mgKOH/g	2.2	2.2	2.5	2.7	2.7	2.0
残存堆積物 (硫酸法), mgKOH/g	1.7	1.9	2.0	1.8	2.4	2.0

* 添加剤量はエンジン油組成物全量基準

* TBNとは全量基準を示す

【表2】

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
粘度グレード		10W-30	10W-30	10W-30	10W-30	10W-30	SAE30
基油組成		鉱油-1	鉱油-1	鉱油-1	鉱油-1	鉱油-1	鉱油
添加剤組成		0.03	0.06	0.06	0.06	0.06	高リン
ジ2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛、質量% (P換算)		-	0.06	-	0.15	0.15	高灰
Caサリシレート-1 (TBN170mgKOH/g), 質量% (Ca換算)		-	-	-	-	-	煤油
Caサリシレート-2 (TBN190mgKOH/g), 質量% (Ca換算)		-	0.15	0.15	-	-	-
Caフエネート (TBN70mgKOH/g), 質量% (Ca換算)		0.01	-	0.01	-	-	-
Caスルファネート (TBN20mgKOH/g), 質量% (Ca換算)		0.01	-	0.01	-	-	-
無灰分散剤-1, Mn=3000, 質量% (B換算)		0.06	0.06	0.038	-	-	元素
無灰分散剤-2, Mn=2400, 質量% (B換算)		-	-	-	12.0	-	0.12XP
無灰分散剤-3, Mn=1800, 質量% (B換算)		-	-	-	-	0.06	0.39XC
粘度増進向上剤、質量%		1.5	1.8	2.5	1.8	2.0	-
エンジン油の硫酸灰分量、質量%		0.64	0.31	0.67	0.62	0.62	1.65
リング溝堆積物 (平均) 評点		7.6	7.0	7.6	9.5	9.5	8.5
リングランド堆積物 (平均) 評点		8.0	8.0	8.1	9.4	9.3	8.5
ピストンスカート評点		10	10	10	10	10	9.9
ピストンアンダーサイド評点		7.6	6.6	6.2	7.5	7.8	7.7
オイルスラッジ評点 (平均)		9.8	9.5	9.6	9.7	9.8	9.6
カムシャフト摩耗 8箇所中の異常発生数		4	3	3	5	3	1
全酸価増加, mgKOH/g		6.9	5.0	2.9	3.6	3.8	3.8
残存塩基価 (塩酸法), mgKOH/g		1.4	0.0	0.1	2.6	2.2	3.3

* 添加剤量はエンジン油組成物全量基準

* TBNとは全塩基価を示す

(エンジン油の性能評価試験) 試料油の評価は、台上実機エンジンであるJASO (Japanese Automobile Standard Organization) 清浄性試験(JASO M 336-90) に準拠して行った。使用したエンジンは、直列4気筒、排気量2.2dm³、OHV型のものである。運転条件は、油温120℃、回転数4000rpmおよび全負荷とし、試験時間は100時間とした。そして、燃料には、将来*50

*の排ガス規制を考慮して、硫黄分0.04質量%のものを使用した。なお、各エンジン油組成物を調製する際に使用した基油の組成と、基油に添加した添加剤の詳細を以下に示す。

基油組成

鉱油-1: 水素化分解油(85質量%)と溶剤精製鉱油(15質量%)の混合物、100℃動粘度5.23mm

²/g、粘度指数127、

鉱油-2: 溶剤精製鉱油、100℃動粘度4.82mm

²/g、粘度指数104 鉱油-3: 溶剤精製鉱油、100℃動粘度8.49mm²/g、粘度指数97

合成油-1: ポリ- α -オレフィン(80質量%)とトリメチロールプロパンのエステル(20質量%)の混合物、100℃動粘度9.99mm²/g、粘度指数141

添加剤

Caサリシレート-1: 炭酸カルシウム過塩基性カルシウムアルキルサリシレート(アルキル基の炭素数14~18)

Caサリシレート-2: ホウ酸カルシウム過塩基性カルシウムアルキルサリシレート(アルキル基の炭素数14~18)

Caフェネート : 炭素数12のアルキルフェノールのマンニッヒ反応物の塩基性カルシウム塩

Caスルフォネート : 炭素数9~18のアルキルスルフォネートの塩基性カルシウム塩

無灰分散剤-1 : 数平均分子量1300のポリブテニル基含有コハク酸とテトラペンタミンのビスイミド(Mn=3000)

無灰分散剤-2 : 数平均分子量1300のポリブテニル基含有コハク酸とテトラペンタミンのビスイミド(Mn=2400)

無灰分散剤-3 : 数平均分子量1300のポリブテニル基含有コハク酸とテトラペンタミンノビスイミド(Mn=1800)

粘度指数向上剤 : エチレンとプロピレンのコポリマーにメタクリレートがグラフト重合したグラフトコポリマー、重量平均分子量15万

表1の実施例1~6に示す各エンジン油組成物は、将来の排ガス規制対策技術として検討されているDPF装着ディーゼルエンジンに好適な本発明の低リン低灰型エンジン油組成物である。これらの油は、いずれも従来の高リン高灰型エンジン油(表2の比較例6参照)と同等の実用性能を備えている。そして、単純に低リン低灰化するだけでは、実用性能を備えたエンジン油を得ることができない。この事実を表1と表2の対比から説明すると、次の通りである。すなわち、比較例1の組成物は、実施例3の組成物におけるジ2-エチルヘキシルジチオ

リン酸亜鉛の添加量を、リン濃度換算で0.03質量%まで減らした組成物であるが、この組成物では動弁系摩耗(カムシャフトの傷)が起り、組成物自体の油劣化(酸価増加)も大きい。比較例2の組成物は、実施例1の組成物における炭酸カルシウム過塩基性カルシウムサリシレートの添加量を、カルシウム濃度換算で0.06質量%まで減らした組成物であるが、この組成物では動弁系摩耗(カムシャフトの傷)が起り、ピストンの清浄性も下がる。そして、使用後の組成物の残存塩基価はゼロである。比較例3の組成物は、実施例3の組成物におけるホウ酸変性コハク酸イミド(無灰分散剤-1)の添加量を、ホウ素換算で、0.036質量%まで減らしたものであるが、この組成物では動弁系摩耗(カムシャフトの傷)が起り、ピストン清浄性の低下が起る。特にピストンアンダーサイドの焼けが著しい。そして、使用後の組成物の残存塩基価は0.1である。比較例4の組成物は、実施例1の組成物における無灰分散剤を、ホウ酸変性していないビスタイプのコハク酸イミドに置き換えたものであるが、この組成物では動弁系摩耗(カムシャフトの傷)が起る。そして、ピストンリング溝およびリングランドの清浄性は向上したが、ピストンアンダーサイドの清浄性は低下した。比較例6の組成物は、実施例1の組成物における無灰分散剤を、数平均分子量が1800であるホウ酸変性したビスタイプのコハク酸イミドに置き換えたものであるが、この組成物でも動弁系摩耗(カムシャフトの傷)が起った。また、組成物自体の酸価増加がやや大きい。比較例6の組成物は、JASO M 336-90規格において清浄性が良好な標準油(GoodOil)として設定されているところの、高リン高灰型エンジン油として代表的なDD1油(CD, SAE30)であり、実施例1~6の組成物が低リン低灰油であるにも拘わらず、DD1油に優るとも劣らない性能を有することは、先に説明した通りである。

【0016】本発明の低リン低灰型エンジン油組成物は、清浄性、熱安定性、摩耗防止性、酸化安定性などに優れた性能を有するため、陸用および船用ディーゼルエンジンの潤滑油としての適性を備え、特に、DPFを装着したディーゼルエンジンの潤滑油として有用である。また、本発明のエンジン油組成物は、ガソリンエンジンや、LPG、CNGなどを燃料とするガスエンジンの潤滑油としても、好ましく使用できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C10M 139:00)

C10N 10:04

20:04

30:00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

30:04

30:08

40:25

(72)発明者 高橋 裕一
横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会
社中央技術研究所内